

SMC5 / Parcours SAQE & SMM / Spectroscopie
Evaluation 2 / Durée : 1 h 30

.....
Document permis : Tables RMN

Barème : I : 5 pts ; II : 2 pts ; III : 7 pts ; IV : 6 pts
.....

I-1- On considère un noyau tournant autour de son axe de symétrie. On utilise en théorie classique la relation suivante : $\mu = \gamma I$. Que représentent μ , γ et I ?

μ :Voir cours

γ :Voir cours

I :Voir cours

2- Compléter :

- Le déplacement chimique (δ) d'un signal nous renseigne surVoir cours

- L'intégration du signal nous renseigne surVoir cours

3- Donner le nom de la référence utilisée pour le déplacement chimique en RMNH.

Voir cours

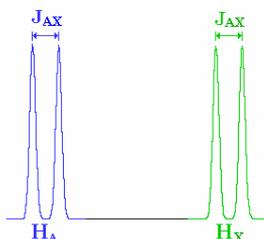
4- En RMNH, schématiser les différentes situations structurales pour lesquelles on peut rencontrer des couplages 3J entre protons dans le cas des systèmes insaturés.

Voir cours : Alcène disubstitué trans - Alcène disubstitué cis - Aromatique 2H ortho

5- Donner l'allure des signaux RMNH de 2 protons A et X couplés entre eux (système de premier ordre AX).

Système de 1^{er} degré : les intensités suivent le triangle de Pascal.

2 protons : doublet d'intensité 1:1



6- En spectrométrie de masse, quel est le principe d'ionisation utilisé pour l'étude structurale ?

C'est l'ionisation par impact électronique.

II- Le signal de RMNH du benzène est détecté à 3575 Hz par rapport au signal du TMS avec un spectromètre opérant à 500 MHz. Calculer le déplacement chimique du benzène.

Le déplacement chimique est calculé à l'aide de la relation : $\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_i - \nu_R}{\nu_0} \cdot 10^6$

ν_i : fréquence de résonance du noyau i, en Hz

ν_R : fréquence de résonance de la référence (TMS), en Hz

ν_0 : fréquence du champ magnétique externe, en Hz

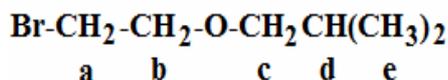
A.N. : $\nu_i = 3575$ Hz

$\nu_R = 0$

$\nu_0 = 500$ MHz = $500 \cdot 10^6$ Hz = $5 \cdot 10^8$ Hz

$$\delta = 7,15 \text{ ppm}$$

III- On indique par des lettres a, b, c...les types de protons magnétiquement différents dans la molécule notée A :



1- Calculer en utilisant la règle de Shooley les déplacements chimiques des différents groupements CH_2 de cette molécule.

La règle de Shooley permet de calculer le déplacement chimique d'un méthylène de type $\text{X-CH}_2\text{-Y}$ tq $\delta_{\text{ppm}} = 0,23 + \sigma_X + \sigma_Y$.

a : X = Br (halogène) ; Y = $\text{CH}_2\text{-O}$... (radical R)

$$\delta_{\text{ppm}} = 0,23 + 0,47 + 2,33 = 3,03 \text{ ppm}$$

b : X = CH_2Br (radical R) ; Y = O-CH_2 ... (-O-R)

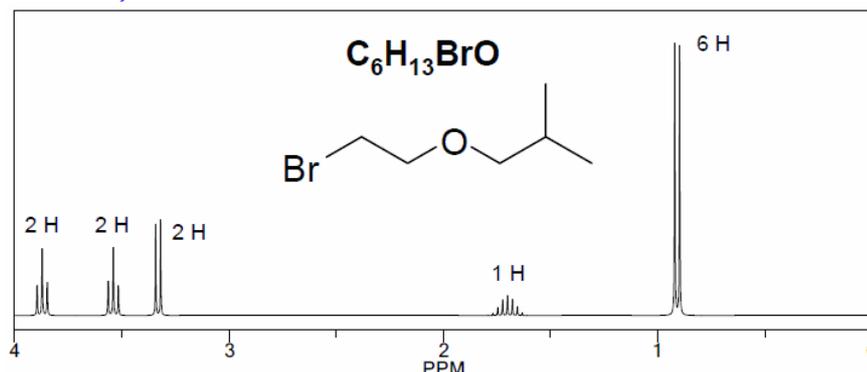
$$\delta_{\text{ppm}} = 0,23 + 0,47 + 2,36 = 3,06 \text{ ppm}$$

c : X = O-CH_2 ... (-O-R) ; Y = $\text{CH(CH}_3)_2$ (radical R)

$$\delta_{\text{ppm}} = 0,23 + 0,47 + 2,36 = 3,06 \text{ ppm}$$

Ces valeurs sont calculées théoriquement pour des groupements R ou OR ne contenant pas d'atome attracteur. Comme les groupements X et Y contiennent soit le brome soit l'oxygène (atomes électro-attracteurs), les déplacements chimiques expérimentaux sont attendus à des valeurs de δ plus élevées que les valeurs calculées (déblindage).

2- Sur le spectre de RMNH du composé A, affecter chaque signal au groupe de protons correspondants en justifiant les attributions.



Multiplicité	δ ppm	Nombre de H	Attribution
Doublet	$\approx 0,9$	6	2 CH ₃ équivalents adjacents à CH (H de type e)
Multiplet	$\approx 1,7$	1	CH adjacent à plusieurs H : 6H et 2H (H de type d)
Doublet	$\approx 3,35$	2	CH ₂ adjacent à CH (H de type c)
Triplet	$\approx 3,55$	2	CH ₂ adjacent à CH ₂ et à Br (H de type a)
Triplet	$\approx 3,8$	2	CH ₂ adjacent à CH ₂ et à O (H de type b)

L'attribution des triplets est basée sur le résultat de la règle de Shoollery qui montre que CH₂ adjacent à Br est légèrement plus blindé que CH₂ adjacent à O.

3- Sur le spectre de masse de ce composé, décrire l'allure de l'amas isotopique dans la région du pic moléculaire (donner le nombre de pics, l'intensité relative et la position m/z).

On rappelle les abondances relatives des isotopes du brome : ⁷⁹Br : 100% ; ⁸¹Br : 98%.

Les abondances relatives sont déterminées à partir de la relation : $(a+b)^n$

a : Abondance de l'isotope le plus léger

b : Abondance de l'isotope le plus lourd

n : nombre d'atomes de l'élément considéré

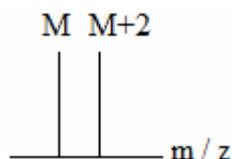
On a un brome dans la structure : n=1 ; a=1 ; b=1.

A + b

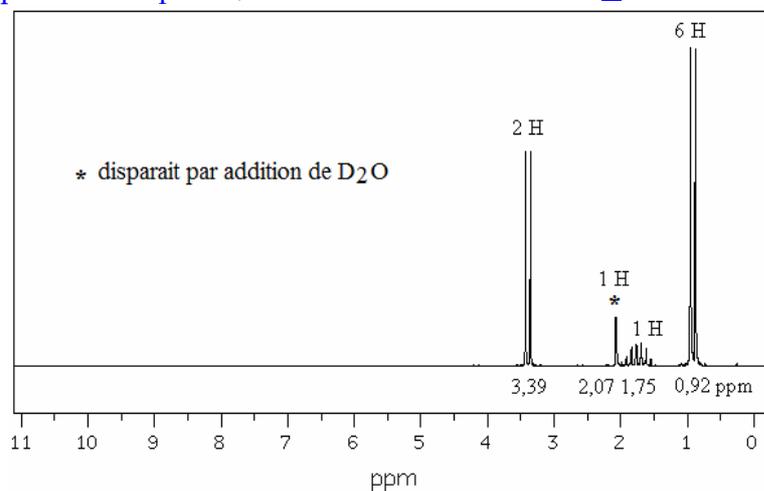
1 1

M M+2

Amas isotopique : 2 pics de même intensité relative à des masses M et M+2.

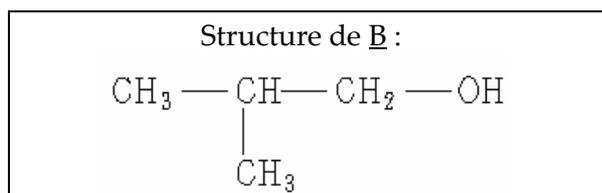


IV-1- Soit le spectre RMNH d'un alcool **B** de formule brute C₄H₁₀O. A partir de l'analyse complète de ce spectre, déterminer la structure de **B**.

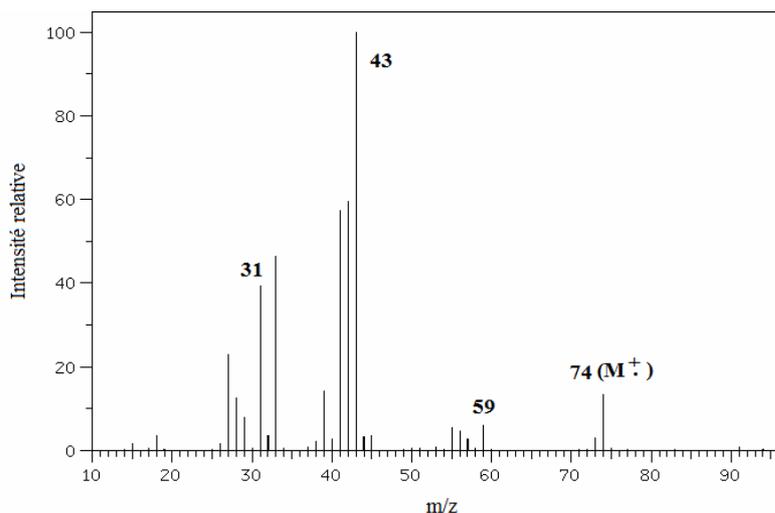


$C_4H_{10}O$: I = 0

Multiplicité	δ ppm	Nombre de H	Attribution
Doublet	0,92	6	2 CH_3 équivalents adjacents à CH (Groupe isopropyle)
Multiplet	1,75	1	CH adjacent à plusieurs H (Groupe isopropyle)
Singulet	2,07	1	OH (H labile)
Doublet	3,39	2	CH_2 adjacent à CH et à un attracteur (O)



2- Soit le spectre de masse de B. Vérifier que ce spectre est compatible avec la structure proposée. Pour cela, on étudie l'aspect général du spectre et on explique les fragmentations qui donnent les pics à $m/z = 59$, 43 et 31.



Pic moléculaire : $m/z = 74$

Pic de base : $m/z = 43$

Le pic moléculaire correspond bien à la masse de B.

Fragmentations :

Pic à 59 : $74 - 59 = 15$: perte de CH_3 à partir de l'ion moléculaire

Pic à 43 : correspond au cation du groupe isopropyle

Pic à 31 : correspond au cation du groupe CH_2OH (alcool primaire)

Ces fragmentations sont compatibles avec la structure proposée.

Mécanismes de fragmentation :

